ZETAPOTENTIAL-ÄNDERUNG VON IN EINER ORGANISCHEN FLÜSSIGKEIT DISPERGIERTEN PHOTOHALBLEITENDEN TEILCHEN BEI LICHTEINSTRAHLUNG IM EIGENABSORPTIONSBEREICH

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartwig Volz
aus Reutlingen

Göttingen 1973

ZETAPOTENTIAL-ÄNDERUNG VON IN EINER ORGANISCHEN FLÜSSIGKEIT DISPERGIERTEN PHOTOHALBLEITENDEN TEILCHEN BEI LICHTEINSTRAHLUNG IM EIGENABSORPTIONSBEREICH

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartwig Volz
aus Reutlingen

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

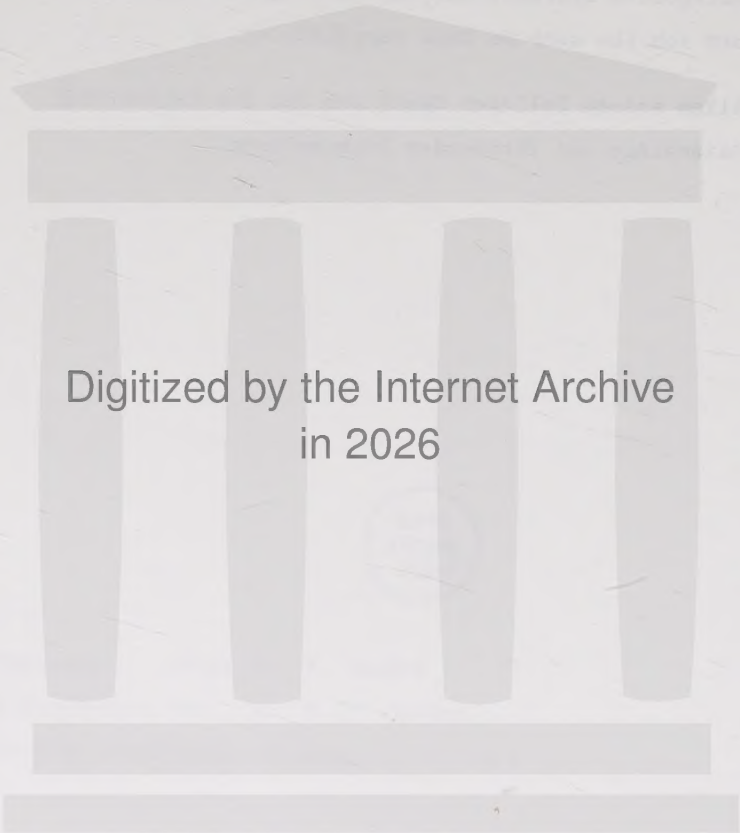
Referent: Prof. Dr. K. Hauffe

Korreferent: Prof. Dr. H.-U. Harten

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 2. 1973

Herrn Prof. Dr. K. Hauffe danke ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit. Auch für die anregenden Diskussionen und wertvollen Hinweise bin ich ihm sehr zu Dank verpflichtet.

Allen meinen Kollegen danke ich für die hilfreichen Ratschläge und fördernden Diskussionen.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0042

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experimentelles	6
2.1. Die mikroelektrophoretische Meßmethode	6
2.2. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung	8
2.3. Photohalbleiter und Dispersionsmittel	14
3. Meßergebnisse	17
3.1. Bei positiver Aufladung der Partikel	17
3.1.1. Zinkoxid	17
3.1.2. Titandioxid	22
3.1.3. Cadmiumsulfid	22
3.2. Bei negativer Aufladung der Partikel	23
3.3. Photoelektrophoretische Abscheidung der Partikel	23
4. Diskussion	25
4.1. Vorschlag eines Mechanismus	25
4.2. Katalytische und photokatalytische Reaktionen an Halbleitern	27
4.3. Diskussion der Meßergebnisse	30
4.3.1. Bedeutung des Stabilisators	30
4.3.2. Bedeutung der Sauerstoffvorbehandlung	31
4.3.3. Reaktionsgeschwindigkeiten	32
4.3.4. Adsorptionsenergieen	33
4.3.5. Ladungs- und Potentialverteilungen	33
4.4. Energetische Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus	36
Zusammenfassung	40
Literaturverzeichnis	42

1. Einleitung und Problemstellung

Wird ein Festkörperteilchen in eine Flüssigkeit gebracht, so tritt im allgemeinen an seiner Oberfläche eine Ladung auf, die durch spezifische Adsorption einer Ionenart aus der Flüssigkeit an der Festkörperoberfläche verursacht wird. Da makroskopisch Elektroneutralität herrscht, muß in der umgebenden Flüssigkeitsschicht eine Nettoladung zurückbleiben, die von gleicher Größe wie die Oberflächenladung ist, aber entgegengesetztes Vorzeichen besitzt. Dieser so entstandenen elektrischen Doppelschicht entspricht eine Potentialdifferenz zwischen der Festkörperoberfläche und dem Flüssigkeitsinnern. Wird das Teilchen relativ zur Flüssigkeit bewegt, so führt es eine fest an der Oberfläche haftende Solvathülle mit sich. Die Gleitebene ("slipping plane") des Teilchens zur Flüssigkeit ist also etwas von der Oberfläche in das Dispersionsmittel verschoben. Die Potentialdifferenz zwischen Gleitebene und Flüssigkeitsinnerm ist gleich dem elektrokinetischen Potential oder Zetapotential. Das heute anerkannte Modell einer diffusen Doppelschicht an der Phasengrenze wurde von GOUY [1] und CHAPMAN [2] aufgestellt und später von STERN [3] und GRAHAME [4] verfeinert.

Die Größe des Zetapotentials dispergierter Partikel ist bei vielen praktischen Anwendungen von Bedeutung, insbesondere weil sie die Stabilität kolloider Dispersionen beeinflußt.

So wird bei der Wasserreinigung das Zetapotential verunreinigender Schwebstoffe durch geeignete Salzzugaben klein gemacht, um ein Ausflocken und Abfiltrieren der Schwebstoffe zu erleichtern. Eine ausschlaggebende Rolle spielt das Zetapotential bei der sogenannten elektrophoretischen Abscheidung, bei der ein Metall, das oberflächenbehandelt werden soll, als Elektrode verwendet und abzuscheidende Stoffe möglichst großen Zetapotentials, wie Lacke, Metalle oder Metalloxide, in kolloider oder mikroskopischer Form in den Elektrolyten gebracht werden. Wird über die Elektroden ein elektrisches Feld angelegt, so wandern die dispergierten Stoffe auf Grund ihrer Überschußladung zu der Elektrode entgegengesetzter Polarität und scheiden sich als dünner porenfreier Belag ab.

Eine spezielle Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung ist der Flüssigtonerungsprozeß in der Elektrophotographie. Bei diesem Prozeß werden auf einem latenten elektrostatischen Bild schwarze oder farbige Partikel elektrophoretisch abgeschieden, wodurch ein sichtbares Bild entsteht [5,6]. Ein weiterer Spezialfall ist der photoelektrophoretische Bilderzeugungsprozeß, bei dem photohalbleitende Partikel elektrophoretisch auf einer lichtdurchstrahlten Elektrode abgeschieden werden, wobei an den Stellen, an denen Licht eingestrahlt wird, keine Abscheidung zu beobachten ist. Dies wird mit einer Ladungsinjektion aus der Elektrode in den Partikel unter Licht erklärt, wodurch dessen Zeta-

potential umgekehrt und dadurch eine Abscheidung verhindert wird [7].

Die Meßmethodik zur Bestimmung des Zetapotentials kolloider Teilchen in hochisolierenden Lösungsmitteln geringer Dielektrizitätskonstante wurde von VAN DER MINNE und HERMANIE [8] entwickelt. Sie erkannten als erste die spezifischen Schwierigkeiten, die bei diesem System verglichen mit Messungen in wäßrigen Dispersionen auftraten, wie etwa Polarisierung der elektrischen Doppelschicht durch das angelegte Feld während der Messung, inhomogene Feldverläufe und dadurch auftretende dielektrophoretische Effekte. Später wurde die recht komplizierte Meßapparatur dieser Autoren unter anderen von PARFITT [9] und Mitarbeitern sowie PARREIRA [10] vereinfacht. Alle diese Autoren waren an Zetapotentialmessungen in organischen Dispersionsmitteln vor allem in Zusammenhang mit Untersuchungen zur Stabilität dieser Dispersionen interessiert, weil theoretische und experimentelle Arbeiten über die enge Beziehung zwischen der Größe des Zetapotentials und der Stabilität von wäßrigen Dispersionen vorlagen [11,12], die später auf nichtpolare Dispersionsmittel erweitert wurden [13].

Daß in wäßrigen Dispersionen das Zetapotential kolloider Teilchen durch Röntgenstrahlung beeinflußt werden kann, ist seit langem bekannt [14-16]. Die auftretende Änderung des Zetapotentials stellt sogar eine der empfindlichsten Nachweismethoden für Röntgenstrahlung dar [17]. Auch über di

Stabilitätsänderung kolloider wäßriger Dispersionen durch Strahlung wird berichtet [18,19]. In neuerer Zeit sind entsprechende Versuche an kolloiden Ionenhalbleitern, wie z.B. AgJ, ausgeführt worden [20]. Die Änderung des Zetapotentials in den zitierten Arbeiten ist jedoch mit ca. 10 - 20 % Abweichung vom Wert ohne Bestrahlung relativ gering. Der Mechanismus der Änderung ist noch wenig geklärt. Es wird vermutet, daß die Strahlung im Lösungsmittel Ionen oder Radikale (z.B. OH) erzeugt, die durch chemische Sekundärreaktionen die Raumladungsrandschicht im Elektrolyten oder die spezifisch adsorbierten Ionen an der Festkörperoberfläche beeinflussen [20].

Die in der vorliegenden Arbeit erstmals ausgeführten Untersuchungen zur Änderung des Zetapotentials an Photohalbleitern in organischen Dispersionsmitteln unter relativ niederenergetischer Strahlung bieten zur Aufklärung des Mechanismus der Zetapotential-Änderung Vorteile gegenüber den Systemen, die in den zitierten Arbeiten studiert wurden. Als Photohalbleiter wurden hauptsächlich die typischen n-Typ-Halbleiter Titandioxid, Zinkoxid und Cadmiumsulfid verwendet. Diese Halbleiter besitzen eine hohe Konzentration an freien Elektronen, Zinkoxid beispielsweise etwa 10^{16} - 10^{17} cm^{-3}, die durch relativ dicht unter der Leitungsbandkante liegende Donatorniveaus geliefert werden. Defektelektronen treten bei diesen Halbleitern im Dunkeln bei Zimmertemperatur nicht auf. Wird dagegen Licht im Eigenabsorptionsbereich

der Halbleiter eingestrahlt, so entstehen neben zusätzlichen freien Elektronen auch Defektelektronen. Es ist bekannt, daß Defektelektronen in den genannten Halbleitern sehr starke Oxidationsmittel darstellen. So zeigten BARRY und KLIER [21] auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an belichteten Zinkoxid-Sinterproben, daß auf der Oberfläche adsorbiertes Isobutan und Wasserstoff als Defektelektronenfänger wirken. TEICHNER und Mitarbeiter [22] bewiesen bei der Photooxidation von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen auf belichtetem Titandioxid, daß während der Reaktion Defektelektronenübergänge zu adsorbierten Molekülen stattfinden. Schließlich sind eine Reihe von Photooxidationsreaktionen an Zinkoxid-Elektroden mit Hilfe der elektrochemischen Zelltechnik untersucht worden. Unter anderen zeigten MARKHAM und UPRETI [23], daß Isopropylalkohol in wäßriger Lösung an belichtetem Zinkoxid zu Aceton und Wasserstoffperoxid oxidiert wird, PAKHOMOV, SHUB und VESELOVSKII [24] oxidierten Benzol zu Phenol. Eine umfassende Übersicht über die elektronischen Prozesse, die während katalytischer und Chemisorptionsreaktionen an Halbleitern ablaufen, findet sich beispielsweise in [25]. Es war nun zu erwarten, daß die während der photokatalytischen Reaktionen intermediär auftretenden positiven Ionen auf der Halbleiteroberfläche unter geeigneten Bedingungen mit dem Zetapotential in Wechselwirkung treten und dadurch eine Änderung desselben verursachen würden. Dabei hätten Änderungen des Zetapotentials im vorliegenden System auch anwendungstechnisches Interesse im Sinne einer photoelektrophoretischen

Bilderzeugung, die sich von der bereits erwähnten Methode [7] prinzipiell unterscheidet, da zur Zetapotential-Änderung nicht mehr eine injizierende Elektrode benötigt wird.

2. Experimentelles

2.1. Die mikroelektrophoretische Meßmethode

Die hier benutzte mikroelektrophoretische Meßmethode soll durch Abb. 1 veranschaulicht werden. Abb. 1a stellt einen Ausschnitt aus einer Kapillaren dar, die mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Die Wände der Kapillaren seien durch spezifische Ionenadsorption positiv aufgeladen und in der Flüssigkeit durch eine negative Raumladungsrandschicht kompensiert. Wird nun an die Enden der Kapillaren ein elektrisches Feld angelegt, so strömt die Flüssigkeit auf Grund der negativen Überschußladung in Richtung zur positiven Elektrode, es findet ein sogenannter elektroosmotischer Fluß statt. Ist die Kapillare an den Enden abgeschlossen, so muß der Flüssigkeitsfluß - integriert über den Gesamtquerschnitt - gleich Null sein, d.h. in der Mitte der Kapillaren ist die Strömung entgegengesetzt der an den Wänden, entsprechend den Pfeilrichtungen in Abb. 1a. Unter der Voraussetzung, daß die Flüssigkeit nicht kompressibel ist und die Gesetze der laminaren Strömung erfüllt sind, läßt sich die Geschwindigkeitsverteilung des osmotischen Flusses in der Kapillaren berechnen. Sie ist parabolisch. Die Werte der Zelltiefe, für die der osmotische Fluß Null ist, sind für bestimmte geo-

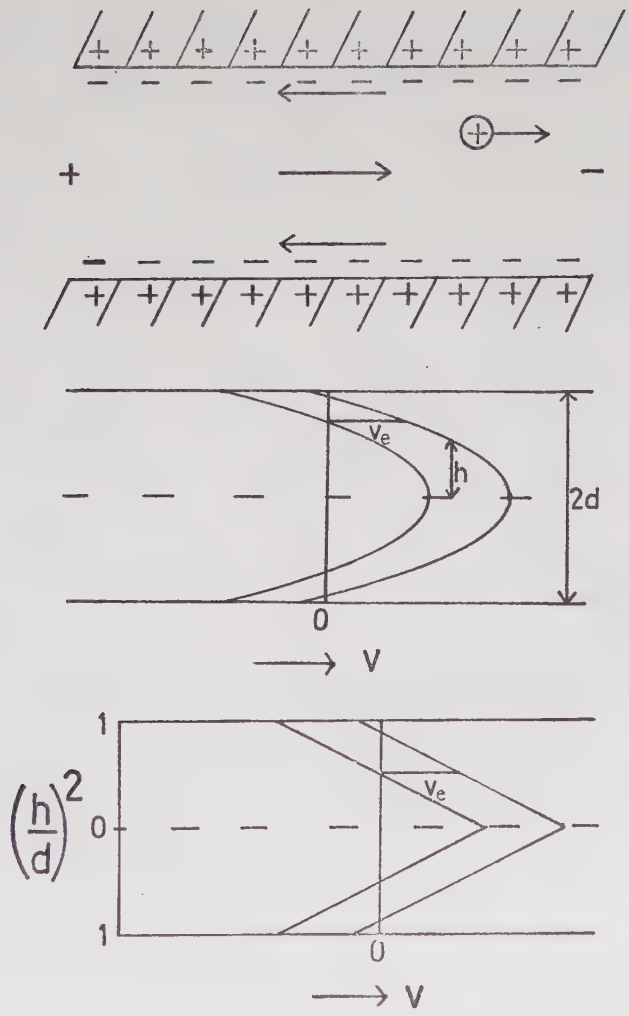


Abb. 1: Schema zur elektroosmotischen und elektrophoretischen Geschwindigkeitsverteilung durch die Zelltiefe 2d

v_e = elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit

metrische Profile tabelliert [26]. Die Geschwindigkeitsverteilung des osmotischen Flusses wird in Abb. 1b durch die linke Kurve dargestellt. Sind in der Flüssigkeit positiv geladene kolloide Partikel dispergiert, so wandern diese relativ zur Flüssigkeit mit einer konstanten Geschwindigkeit. Die mikroskopisch beobachtete Geschwindigkeitsverteilung der Partikel durch die Zelltiefe entspricht der rechten Kurve in Abb. 1b. An der Stelle, an der der elektroosmotische Fluß Null ist, wird direkt die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit v_e erhalten. Für die Auswertung einer Messung ist es üblich, die parabolische Geschwindigkeitsverteilung in linearisierter Form aufzutragen (vgl. Abb. 1c). Der Wert v_e kann dann relativ genau aus den Meßdaten interpoliert werden.

2.2. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

Die in dieser Arbeit verwandte Meßanordnung entspricht etwa der aus Veröffentlichungen zu entnehmenden Methode [8-10,27] zur Messung des Zetapotentials in hochisolierenden Dispersionsmitteln. Abb. 2 zeigt die Quarzzelle (I), die exakte geometrische Dimensionen aufweisen muß. Die Dimension der Zelle betrug in der Länge 100 mm, in der Höhe 10 mm und in der Tiefe 1 mm $\pm$ 20 μ. Sie ist mit zwei Vorratsgefäßen (II) verbunden, in die platinierte Platinelektroden (5) eingelassen sind. Mittels des Gasspülungssystems (6) kann die Dispersion im Vorratsgefäß (4) und in der Meßzelle selbst gespült werden. Die Kapillaren (3) erleichtern das blasenfreie

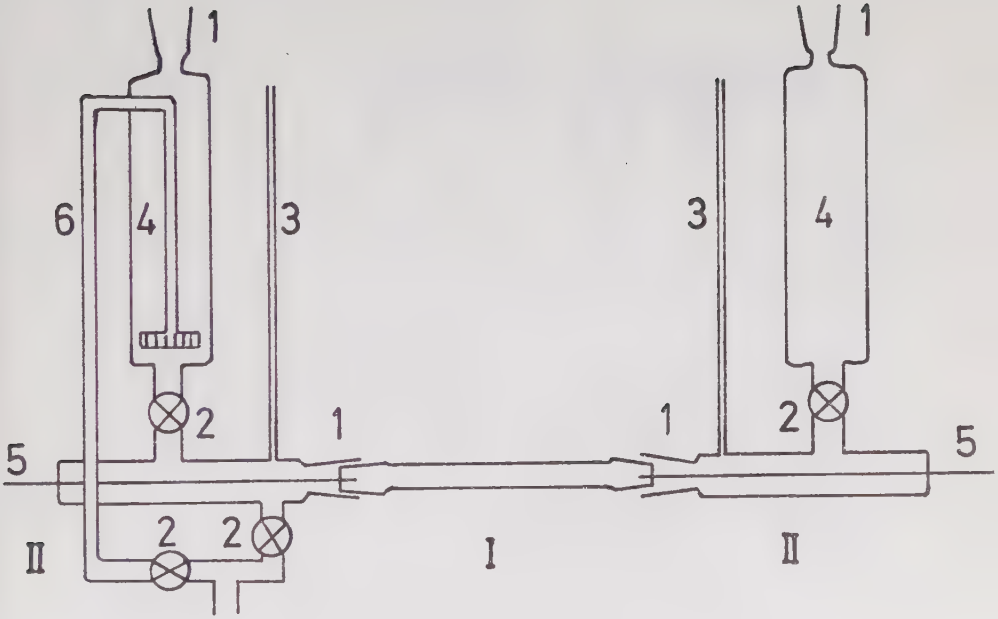


Abb. 2: I Meßzelle aus Quarz; II Substanz- und Elektodengefäß aus Glas; 1 Normalschliff NS 14,5; 2 Rotaflonhähne; 3 Kapillaren mit 0,3 mm Durchmesser; 4 Gefäße mit 80 cm^3 Inhalt; 5 Platinelektroden (platiniert); 6 Gasspülungssystem

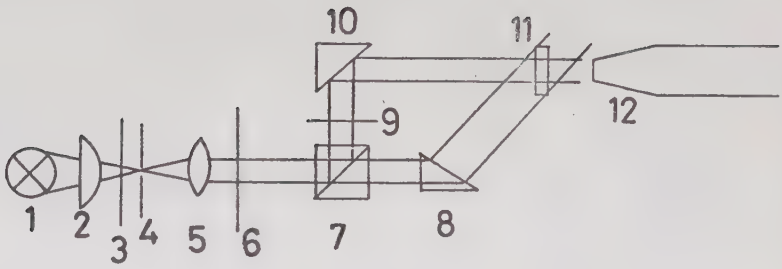


Abb. 3: Schema zur optischen Einrichtung

1 Xenonhochdrucklampe 150 W

2 Kondensor

3 Wärmefilter

4 Blende

5 achromatische Linse

6 gegebenenfalls Kantenfilter

7 halbdurchlässiges 90°-Prisma

8 120°-Prisma

9 UV-durchlässiges Filter

10 90°-Prisma

11 [illegible]

[illegible]

Einfüllen der Dispersion in die Meßzelle, verletzen aber nicht das Prinzip des geschlossenen Meßsystems [10]. Die Schliffe (1) sind durch Teflonmanschetten abgedichtet, als Hähne (2) werden ungefettete Rotaflonhähne verwendet.

In Abb. 3 ist das zugehörige optische System dargestellt. Bei Messungen ohne optische Anregung ("im Dunkeln") wurde ein geeignetes Kantenfilter (6) verwendet, das die Beobachtung der Wanderung der Teilchen erlaubte, die optische Anregung der Halbleiterpartikel aber verhinderte. Die optische Beobachtung der Teilchen konnte wegen deren geringer Größe nur bei Dunkelfeldbeleuchtung erfolgen (unterer Strahlengang in Abb. 3). Deshalb wurde das Hellfeld durch ein Filter (9) abgeschirmt, das nur für Licht $\leq$400 nm durchlässig war und damit zusätzlich zum unteren Strahlengang eine photoelektrische Anregung erlaubte, falls kein Kantenfilter verwendet wurde. Die Zahl der Photonen, die photoelektrische Anregung verursachten, betrug im Falle von Messungen an TiO_2- und ZnO-Dispersionen etwa $4 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} sec^{-1}, im Fall von CdS etwa $6 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} sec^{-1}.

Nach Einfüllen der Dispersion in die Meßzelle wurde über die Platinelektroden das elektrische Feld angelegt, mit einer Stoppuhr die Laufzeit eines der Teilchen über eine geeichte Okularskala gemessen und hieraus die Beweglichkeit des Teilchens berechnet. Mit Hilfe einer Mikrometerschraube konnte das Mikroskop geringer Tiefenschärfe relativ zur Meßzelle bewegt werden, und so konnten diese Messungen in Abhängi

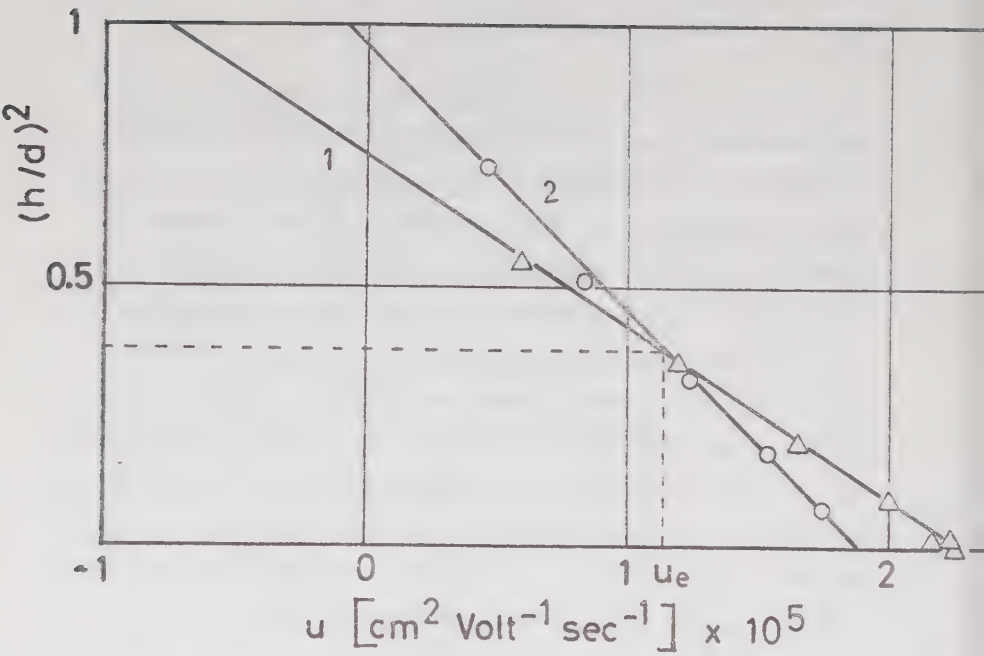


Abb. 4: Linearisierte Form der parabolischen Geschwindigkeitsverteilung durch die Zelltiefe.
Messung an ein und derselben Zinkoxid-Dispersion, aber nach verschiedener Reinigung der Quarzzelle.

keit von der Zelltiefe durchgeführt und hieraus die elektrophoretische Beweglichkeit, wie in Abb. 1 gezeigt, durch Interpolation gewonnen werden. Die Brauchbarkeit der verwendeten Meßmethode zur Reproduzierung der Resultate zeigt Abb. 4. Die Messungen 1 und 2 wurden an ein und derselben Zinkoxid-Dispersion vorgenommen, jedoch nach verschiedener Reinigung der Meßzelle. Die elektroosmotischen Flüsse sind deshalb recht unterschiedlich, weil sie von der unterschiedlich vorbehandelten Quarzwand der Meßzelle bestimmt werden. Die gestrichelte Linie gibt auf der Ordinaten den tabellierten Nullwert des elektroosmotischen Flusses an. Die elektrophoretische Beweglichkeit u_e ist erwartungsgemäß in beiden Fällen etwa gleich groß.

In Ermangelung von Eichsubstanzen ist es bei elektrophoretischen Messungen in hochisolierenden Lösungsmitteln üblich, als Kriterium für die Korrektheit einer Messung einerseits die parabolische Geschwindigkeitsverteilung durch die Zelltiefe heranzuziehen, sowie andrerseits die Proportionalität der Wanderungsgeschwindigkeit zum angelegten Feld zu verifizieren, um bei eventuell auftretenden inhomogenen Feldverläufen dielektrophoretische Effekte durch Polarisierung der Doppelschicht ausschließen zu können. Die Proportionalität war bei den vorliegenden Messungen stets beobachtbar, wobei die angelegten Felder 100 V cm^{-1} nicht überschritten. Die Geschwindigkeitsverteilung war häufig nicht parabolisch. Dann mußte die Messung verworfen werden.

Aus der elektrophoretischen Beweglichkeit u läßt sich nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKY-Gleichung das Zetapotential ζ sowie die Oberflächenladung Q eines kolloiden Partikels berechnen:

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon} = \frac{Q}{a\,\varepsilon} \qquad (2.2.1.)$$

wobei η die Viskosität (Toluol bei 20°C etwa $5{,}9 \cdot 10^{-3}$ poise), ε die Dielektrizitätskonstante (Toluol bei 20°C etwa 2,4) und a den mittleren Teilchenradius einschließlich Solvathülle bedeuten. Diese Gleichung ist zur Berechnung des Zetapotentials dann anwendbar, wenn die "Dicke der Doppelschicht" groß ist gegenüber dem Teilchenradius. Das war bei den vorliegenden Messungen stets der Fall (vgl. Abschnitt 2.3.). Da man außerdem annehmen kann, daß die Solvathülle um das dispergierte Teilchen sehr viel kleiner ist als die Doppelschicht, läßt sich auch die Oberflächenladung Q nach dieser Gleichung relativ exakt berechnen. In der Literatur [27,28] wird auf die Problematik der Interpretation von Zetapotential-Messungen in hochisolierenden Lösungsmitteln hingewiesen.

2.3. Photohalbleiter und Dispersionsmittel

Da bei der beschriebenen Meßmethode eine optische Beobachtung der Halbleiterteilchen nötig ist, ohne daß eine optische Anregung des Halbleiters erfolgen soll, sind die folgenden Untersuchungen auf Halbleiter mit relativ breiter Energielücke ($\Delta E > 1{,}8$ eV) beschränkt. Die Untersuchungen wurden da-

her hauptsächlich an Zinkoxid, Titandioxid und Cadmiumsulfid durchgeführt. Außerdem ließ sich zum Beispiel Zinkoxid verhältnismäßig leicht mit Al_2O_3 (Erhöhung der Elektronenkonzentration) und mit Li_2O (Erniedrigung der Elektronenkonzentration) dotieren. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die Meßergebnisse mit den spezifischen Halbleitereigenschaften (Dunkelleitfähigkeit und Elektronenkonzentration) in Beziehung zu bringen. Es wurden undotiertes Zinkoxid p.A. von MERCK und mehrere undotierte Zinkoxidproben der NEW JERSEY ZINC verwandt. Ferner lag ein Al_2O_3-dotiertes Zinkoxid mit etwa 10^{-3} ohm^{-1} cm^{-1} von der NEW JERSEY ZINC und ein Li_2O-dotiertes Zinkoxid eigener Herstellung vor. Das Titandioxid und das Cadmiumsulfid waren ebenfalls reinste MERCK-Präparate. Der durchschnittliche Teilchenradius lag bei allen Proben zwischen 0,2 und 1 μ.

Als Trägerflüssigkeit diente Toluol p.A. von MERCK mit einem Wassergehalt <100 ppm ($< 5 \cdot 10^{-3}$ molar), sowie in einigen Fällen langkettige Paraffine (Tonerflüssigkeit von A.B. DICK für elektrophotographische Kopiergeräte). Da in reinem Toluol dispergierte Halbleiterteilchen innerhalb weniger Minuten ausflocken und das Zetapotential unter diesen Bedingungen unmeßbar klein ist, wurden dem Toluol sogenannte Stabilisatoren zugesetzt, ionogene Substanzen, die durch spezifische Ionenadsorption die Oberfläche der dispergierten Teilchen aufladen und dadurch das Ausflocken der Teilchen verhindern bzw. erheblich verlangsamen [29]. Aus diesem Grund wurden Messungen mit Ca-diisopropylsalicylat (Ca-dips)

und mit Cu-oleat als Stabilisatoren ausgeführt, wobei diese eine relativ hohe positive Aufladung der Partikel verursachen [8]. Als Stabilisator für eine negative Aufladung der Partikel diente Tetra-n-butylammoniumjodid. Zur Steigerung der Löslichkeit dieses Stabilisators wurde das Toluol mit 1 Volumenprozent Methanol versetzt, was weder die Viskosität noch die Dielektrizitätskonstante der Lösung merklich beeinflußt [8]. Da das Zetapotential von der Konzentration der Stabilisatoren relativ unabhängig ist [8], betrug die Stabilisatorkonzentration stets $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und die "Konzentration" der Halbleiterteilchen 50 - 100 mg pro Liter Dispersionsmittel. In dem vorliegenden System kann unter Berücksichtigung der Stabilisatorkonzentration und der Wasserspuren angenommen werden, daß die Ausdehnung der Doppelschicht etwa 5 μ beträgt [27]. Es muß betont werden, daß die durch die Stabilisatoren bedingte spezifische Ionenadsorption an der Partikeloberfläche ein sehr langsamer Vorgang ist, der offenbar auch nach 24-stündigem Aufbewahren einer Dispersion noch nicht abgeschlossen ist. Es war daher nicht zu befürchten, daß die kurzzeitig gemessenen Änderungen des Zetapotentials wesentlich durch Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge des Stabilisators überlagert würden.

3. Meßergebnisse

3.1. Bei positiver Aufladung der Partikel

3.1.1. Zinkoxid

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, daß nur bei vorhergehender längerer Gasspülung der Dispersion definierte Änderungen des Zetapotentials unter Licht erhalten wurden. Nur über diese Untersuchungen soll berichtet werden.

In Toluol und bei Stabilisierung der Dispersion mit Ca-dips lag die elektrophoretische Beweglichkeit der Zinkoxid-Teilchen ohne Belichtung im Eigenabsorptionsbereich im allgemeinen zwischen $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ und $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ $cm^2\ Volt^{-1}\ sec^{-1}$. Eine Dotierung des Zinkoxids mit Lithiumoxid oder Aluminiumoxid hatte ebensowenig einen merklichen Einfluß auf die elektrophoretische Beweglichkeit der Teilchen wie die Verwendung von Zinkoxiden verschiedener Herstellung. Auch Gasspülungen, die mit Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid durchgeführt wurden, änderten die Beweglichkeit nicht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund aus der Literatur [8-10], daß sehr viel mehr der chemische Charakter des Stabilisators als die Festkörperoberfläche selbst die Größe des Zetapotentials bestimmt. Die beobachteten Schwankungen des Dunkelwertes der Beweglichkeit lassen sich daraus erklären, daß vermutlich auch nach 24-stündigem Aufbewahren der Dispersion im Dunkeln noch nicht die maximale Beweglichkeit der Teilchen erreicht ist. Durch die dadurch auftretenden Schwankun-

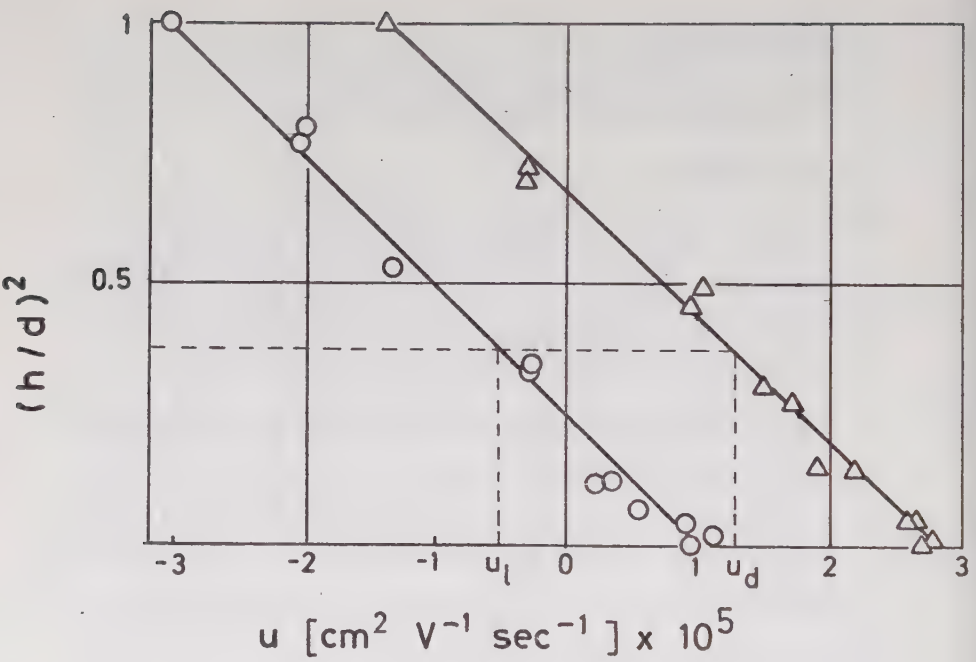


Abb. 5: Linearisierte Form der parabolischen Beweglichkeitsverteilung durch die Zelltiefe.
ZnO in $5 \cdot 10^{-4}$ -molarer Lösung von Ca-dips in Toluol nach 1-stündiger Sauerstoff-Spülung. Die gestrichelten Geraden geben auf der Ordinaten die Zelltiefe des Nullwertes des osmotischen Flusses an, entsprechend auf der Abszisse die elektrophoretischen Beweglichkeiten u_l und u_d (Index l = Licht, d = Dunkel)

gen könnte auch ein eventuell doch vorhandener Dotierungseffekt verdeckt werden.

Bei Lichteinstrahlung im Eigenabsorptionsbereich des Zinkoxids ($\lambda \leqq 380$ nm) zeigten sich bei vorhergegangener etwa 1-stündiger Spülung der Dispersion mit CO oder N_2 keine oder nur außerordentlich geringe Änderungen gegenüber den im Dunkeln gemessenen Beweglichkeiten. Bei Sauerstoff-Spülung hingegen ergaben sich unter Licht drastische Änderungen in der Beweglichkeit, die nach intensiver 1-stündiger Spülung sogar negative Werte von etwa $-0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^2 $Volt^{-1}$ sec^{-1} erreichte, d.h. Umkehr der Bewegungsrichtung (siehe Abb. 5). Es fällt auf, daß trotz der großen Zetapotential-Änderung unter Licht der osmotische Fluß mit dem im Dunkeln vorliegenden identisch ist. Das ist auch zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß bei dem verwendeten langwelligen UV-Licht eine Lichtabsorption lediglich an den dispergierten Halbleiter-Partikeln erfolgt, nicht aber an der Wand der Meßzelle oder im Dispersionsmittel. Da aber die Quarzwand die Größe des osmotischen Flusses bestimmt, kann auch unter Belichtung keine Änderung erfolgen. Wurde bei der beschriebenen Dispersion kürzere Zeit oder weniger intensiv mit Sauerstoff gespült, so näherte sich der unter Licht erhaltene Wert der elektrophoretischen Beweglichkeit dem entsprechenden Wert im Dunkeln.

Aus den Beweglichkeiten wurde das Zetapotential ζ und die Oberflächenladung Q der Teilchen gemäß der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKY-Gleichung (2.2.1.) berechnet. Danach ergibt sich für den Wert im Dunkeln mit $u = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm^2 $Volt^{-1}$ sec^{-1}

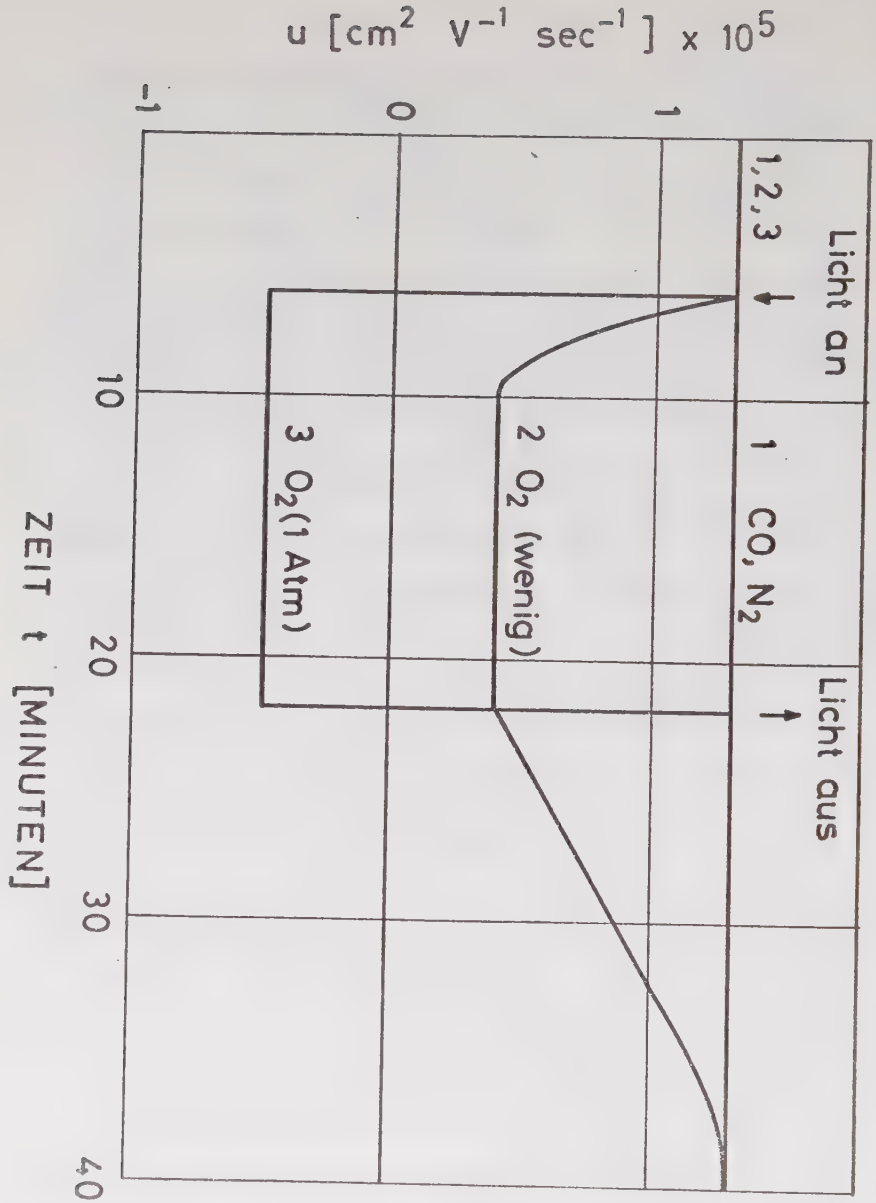


Abb. 6: Halbquantitative Darstellung der Meßergebnisse an ZnO in Abhängigkeit von der Gasspülung

ζ = 50 mV und Q = 43 e

und nach Sauerstoffspülung unter Einstrahlung im Eigenabsorptionsbereich mit $u = -0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^2 $Volt^{-1}$ sec^{-1}

ζ = -21 mV und Q = -18 e

(e= Elementarladung)

Die Oberflächenladung gilt für Teilchen mit einem Durchmesser von 1 μ.

Der Sauerstoffgehalt der Lösung ist auch auf die Geschwindigkeit der Änderung der Beweglichkeit bei Ein- und Ausschalten des UV-Lichtes von großem Einfluß. Dies ist halbquantitativ in Abb. 6 wiedergegeben. Bei hohem Sauerstoffgehalt wurde bei Einschalten des Lichts der neue Beweglichkeitswert der ZnO-Teilchen in 2 - 3 Sekunden erreicht und bei Ausschalten des Lichts ging die Beweglichkeit in 3 - 5 Sekunden wieder auf den Dunkelwert zurück. Wie man aus Abb. 6 erkennt, dauert das Einstellen der neuen Werte bei geringerem Sauerstoffgehalt dagegen sehr viel länger (mehrere Minuten). Die Dunkel- und Hellwerte der Beweglichkeit ebenso wie die Geschwindigkeit der Änderung der Beweglichkeit bei Belichtung wurden von der Dotierung des Zinkoxids nicht in dem Maße beeinflußt, daß sie eindeutig einem Dotierungseffekt zugeordnet werden könnten. Wegen der starken Abhängigkeit der Beweglichkeitsänderung unter Licht von Art und Dauer der vorangegangenen Sauerstoff-Spülung ist aber auch hier wieder nicht auszuschließen, daß ein eventuell doch vorhandener Dotierungseffekt überdeckt wird.

Wurde als Dispersionsmittel statt Toluol ein längerkettiges Paraffingemisch verwendet, so waren die elektrophoretischen Beweglichkeiten auf Grund der höheren Viskosität geringer. Qualitativ entsprachen die gefundenen Ergebnisse aber denen in Toluol. Bei Verwendung von Cu-oleat als Stabilisator waren die Beweglichkeiten im Dunkeln erheblich geringer als bei Verwendung vom Ca-dips, aber auch hier trat nach Sauerstoff-Spülung eine starke Beeinflussung des Zetapotentials unter Licht auf.

3.1.2. Titandioxid

Titandioxid ist in seinem Verhalten dem von Zinkoxid außerordentlich ähnlich. Auch hier zeigte sich die entscheidende Rolle des Sauerstoffs. Dunkel- und Hellwerte der Beweglichkeit waren bei der Verwendung von Ca-dips als Stabilisator auch numerisch etwa gleich. Lediglich in der Kinetik beim Ein- und Ausschalten des UV-Lichtes ergaben sich Unterschiede. So wird der Beweglichkeitswert unter Licht hier schon in etwa 0,5 Sekunden erreicht, und die Einstellung des alten Dunkelwertes erfolgte in 2 - 3 Sekunden, also auch etwas rascher.

3.1.3. Cadmiumsulfid

Cadmiumsulfid unterscheidet sich wesentlich von den bereits behandelten Halbleitern. Unter Einstrahlung im Eigenabsorptionsbereich ohne und mit Sauerstoff-Spülung erfolgte keine Änderung gegenüber der Beweglichkeit im Dunkeln, die im übrigen mit $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm^2 $Volt^{-1}$ sec^{-1} etwas niedriger lag.

Wurde der Dispersion jedoch 1 Volumenprozent Isopropylalkohol zugesetzt, so trat unter Sauerstoff auch hier wieder ein Belichtungseffekt auf. Hierbei wurde wohl das Zetapotential sehr klein, blieb aber noch positiv. Die Kinetik der Änderung der Beweglichkeit war von gleicher Größenordnung wie beim Zinkoxid.

Wurde mit gleichen Teilen Sauerstoff und Kohlenmonoxid gespült, so wurde die Aufladung bei allen drei Halbleitern schon im Dunkeln etwa 1 Stunde nach Spülbeginn außerordentlich gering. Wegen der großen Sedimentations- und Flokkulationsgeschwindigkeit konnten unter diesen Bedingungen keine Messungen mehr ausgeführt werden.

3.2. Bei negativer Aufladung der Partikel

Die negative Aufladung der Partikel erfolgte mit Tetra-n-butylammoniumjodid als Stabilisator. Die Beweglichkeiten lagen hier im allgemeinen bei etwa $-1 \cdot 10^{-5}$ cm^2 $Volt^{-1}$ sec^{-1}. Sowohl nach einer Sauerstoff-Spülung als auch nach einer Kohlenmonoxid- oder Stickstoff-Spülung ergaben sich bei allen drei Halbleitern bei Belichtung keine innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 1 \cdot 10^{-6}$ cm^2 $Volt^{-1}$ sec^{-1}) bemerkbaren Änderungen in der Beweglichkeit.

3.3. Photoelektrophoretische Abscheidung der Partikel

Einige der in Abschnitt 3.1. beschriebenen Systeme, bei denen große Zetapotential-Änderungen unter Licht auftraten , wurden auf ihre Anwendbarkeit zur photoelektrophoretischen

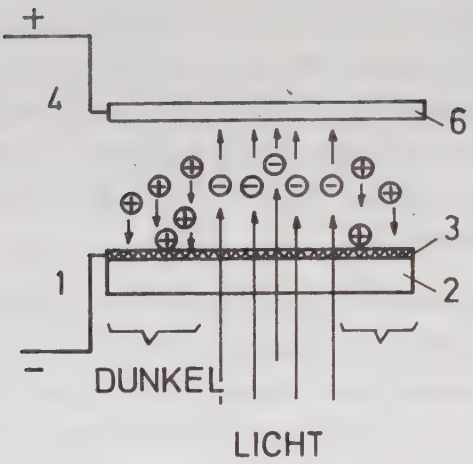


Abb. 7: Schema zur photoelektrophoretischen Abscheidung
2 Glasscheibe 3 Zinnoxid 6 Edelstahl
1 und 4 Elektrodenkontaktierung

Bilderzeugung in einer Apparatur getestet, die schematisch in Abb. 7 dargestellt ist. Die transparente Elektrode besteht aus einem optisch durchlässigen Glas (2), das mit einer dünnen, optisch transparenten und elektrisch leitfähigen Schicht (3) aus Zinnoxid überzogen ist. Als Gegenelektrode diente eine Edelstahlplatte (6). Erwartungsgemäß konnten bei den beschriebenen Titandioxid-, Zinkoxid- und Cadmiumsulfid-Dispersionen bildmäßige Abscheidungen erhalten werden, wie es in Abb. 7 angedeutet ist.

Außerdem wurden in dieser Apparatur Messungen an Kupferphthalocyanin(CuPhth)-Dispersionen ausgeführt, weil die

mikroelektrophoretische Methode wegen des breiten optischen Anregungsbereichs des CuPhth nicht die problemlose optische Beobachtung der Partikel ohne photoelektrische Anregung zuließ. Es zeigte sich, daß die Abscheidung aus Dispersionen, die analog denen in Abschnitt 3.1. hergestellt wurden, durch Licht nicht beeinflußt werden konnte.

4. Diskussion

4.1. Vorschlag eines Mechanismus

Auf Grund der eigenen und in der Literatur verfügbaren Versuchsergebnisse wird angenommen, daß die Zetapotential-Änderung der Halbleiter bei Einstrahlung im Eigenabsorptionsbereich auf photochemischen Reaktionen beruht. Durch Licht werden gemäß:

$$ZnO \xrightarrow{h\nu} e' \sim |e|^{\cdot} \qquad (4.1.1.)$$

im Halbleiter (stellvertretend ZnO) Elektron-Lochpaare $e' \sim |e|^{\cdot}$ erzeugt. Da ein Defektelektron bzw. ein Loch $|e|^{\cdot}$ im Falle von Halbleitern wie TiO_2, ZnO und CdS ein starkes Oxidationsmittel darstellt, kann ein an der Oberfläche verfügbares Defektelektron $|e|^{\cdot}$ den Kohlenwasserstoff KW offenbar oxidieren:

$|e|^{\cdot}$ + KW ⟶ [illegible] (4.1.2.

Außerdem kann in Gegenwart von Sauerstoff das übrigbleibende freie Elektron e' von Sauerstoff eingefangen werden gemäß:

[illegible]

Bei diese Reaktion bei den genannten n-Typ-Halbleitern

auch schon im Dunkeln in erheblichem Ausmaße ablaufen wird. Im Falle einer durch Stabilisatoren bewirkten positiven Aufladung der Oberfläche der Zinkoxid-Teilchen kann es durch Schritt (4.1.3.) zu einer Abnahme dieser positiven Aufladung und sogar zu einer Umladung der Oberfläche mit resultierender Bandaufbiegung im Halbleiterinnern kommen. Neben diesen Schritten sind noch die folgende Reaktion

$$KW^+ (ads) + O_2^- (ads) \longrightarrow KWO_2 (ads) \qquad (4.1.4.)$$

$$KWO_2 (ads) \longrightarrow KW + O_2 \qquad (4.1.4a)$$

und der Desorptionsschritt

$$KW^+ (ads) \longrightarrow KW^+ (dis) \qquad (4.1.5.)$$

zu berücksichtigen (dis = Dispersionsmittel). Hierbei ist die genaue Kenntnis des Mechanismus des Reaktionsschritts (4.1.4.) für das Folgende nicht wesentlich.

Wie man erkennt, ist der Reaktionszyklus (4.1.1.) - (4.1.4.) in Bezug auf das Zetapotential elektrisch neutral und kann also keine Änderung desselben verursachen. Auf Grund von Reaktion (4.1.5.) dagegen wird die durch die Stabilisatoren verursachte positive Aufladung des Halbleiters abnehmen, wobei es bis zu einer negativen Umladung kommen kann. Gleichzeitig ändert sich auch die im Dunkeln negative Raumladung im Toluol zu positiven Werten. Mit diesem Desorptionsschritt (4.1.5.) lassen sich die Meßergebnisse interpretieren. Um sich eine Vorstellung über das Ausmaß dieser Reaktion machen zu können, müssen noch weitere Reaktionsmöglichkeiten berück-

sichtigt werden, wie z. B. die Rekombinationsschritte

$$e' \sim |e|^{\cdot} \longrightarrow \text{Energie} \qquad (4.1.6.)$$

und

$$e'_s + KW^+ (ads) \longrightarrow KW \qquad (4.1.7.)$$

sowie

$$|e|^{\cdot}_s + O_2^- (ads) \longrightarrow O_2 (ads) \qquad (4.1.8.)$$

Bevor auf weitere Einzelheiten des Mechanismus und auf eine weitere Interpretation der Meßergebnisse eingegangen wird, soll unter Heranziehung katalytischer und photokatalytischer Reaktionen gezeigt werden, daß der hier vorgeschlagene Reaktionszyklus im Einklang mit Untersuchungen aus der Literatur steht.

4.2. Katalytische und photokatalytische Reaktionen an Halbleitern

Es sollen vornehmlich zwei Arbeiten erwähnt werden, die zur Stützung der Untersuchungsergebnisse besonders geeignet sind. Von TEICHNER und Mitarbeitern [22] wurde die photokatalytische Oxidation von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Isopropylalkohol und Kohlenmonoxid auf Titandioxid untersucht. Die Reaktionsumsätze wurden gaschromatographisch bestimmt und die während der Reaktion an der Oberfläche des TiO_2 herrschende O_2^- -Konzentration durch ESR gemessen. Eingestrahlt wurde im Eigenabsorptionsbereich des TiO_2.

Bei Zimmertemperatur erfolgte die Reaktion mit einer Quantenausbeute von 1. Gleichzeitig wurde während des Reaktionsablaufs eine hohe Konzentration von O_2^- gemessen. Bei Temperaturen um 150 °C hingegen war die O_2^- -Konzentration an der Oberfläche nur noch gering, und die Quantenausbeute wurde klein. Hieraus kann geschlossen werden, daß offenbar O_2^- (ads) maßgeblich an der katalytischen Reaktion beteiligt sein muß. Andrerseits kann bei Zimmertemperatur die O_2^- -Konzentration durch Anreduktion des TiO_2 (Tempern im Hochvakuum), ebenso wie durch Einstrahlung mit Licht einer kleineren Energie als der Bandlücke des Halbleiters, vermutlich durch Anregung von Haftstellen, sehr groß gehalten werden. Trotzdem findet fast keine Reaktion statt. Daraus kann weiter geschlossen werden, daß neben O_2^- (ads) auch Defektelektronen für den Ablauf der Reaktion notwendig sein müssen. Diese Befunde bestätigen aber den vorgeschlagenen Reaktionszyklus (4.1.1.) - (4.1.4.).

MILLER und WU [30] untersuchten die Geschwindigkeit der katalytischen Dehydrierung von 2-Butanol auf dem n-Typ-Halbleiter ZnO und dem i-Typ-Halbleiter CuO im Dunkeln, aber bei Temperaturen über 200 °C. Sie nahmen dabei an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein Defektelektronenübergang aus dem Halbleiter zum an der Oberfläche adsorbierten Alkohol ist. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Aktivierungsenergie von der Sauerstoffvorbehandlung des Katalysators. Bei Zinkoxid ergab sich ohne Sauerstoffvorbehandlung eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit und eine hohe Aktivierungsenergie für die

Reaktion. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken bei der Katalysatorvorbehandlung hingegen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches größer, während die Aktivierungsenergie der Reaktion um mehr als eine Zehnerpotenz absank. Dieser Effekt wurde damit erklärt, daß während der Katalysatorvorbehandlung analog dem Teilschritt (4.1.3.) Sauerstoff an der Halbleiteroberfläche chemisorbiert und es dadurch zu einer Bandaufbiegung im Halbleiter kommt, wodurch die Konzentration der Defektelektronen an der Oberfläche stark ansteigt. Bei dem i-Typ-Halbleiter CuO hatte dagegen eine Sauerstoffvorbehandlung sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die Aktivierungsenergie kaum einen Einfluß. Das war nach diesem Modell auch nicht zu erwarten, da auch ohne Bandaufbiegung schon genügend freie Defektelektronen für den Ablauf der Reaktion zur Verfügung stehen.

Bei Photooxidationsreaktionen an Zinkoxid-Elektroden mit Hilfe der elektrochemischen Zelltechnik [23,24] wird in wäßrigen Lösungen im allgemeinen die Reaktion

$$|e|_g^{\cdot} + OH^- (ads) \longrightarrow OH (ads) \qquad (4.2.1.)$$

als Startschritt angesehen. Diese Reaktion kann auch bei den hier vorliegenden Untersuchungen wegen der Wasserspuren im Lösungsmittel nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber doch nicht sehr wahrscheinlich.

4.3. Diskussion der Meßergebnisse

Um also eine möglichst hohe Änderung des Zetapotentials der Teilchen zu erhalten, muß Teilschritt (4.1.5.) in starkem Maße ablaufen. Um aber diesen Schritt zu fördern, muß dafür gesorgt werden, daß die folgenden Bedingungen möglichst gut erfüllt sind.

4.3.1. Bedeutung des Stabilisators

Die Desorption der entstehenden adsorbierten KW^+ -Ionen in das Dispersionsmittel hinein sollte durch ein elektrisches Raumladungsfeld im Dispersionsmittel gefördert werden. Diese Forderung wird aber nur dann erfüllt, wenn es zu einer positiven Aufladung der Partikel infolge Ca^{2+} -Adsorption kommt und die im Kohlenwasserstoff zurückbleibenden Diisopropylsalicylat-Ionen die gewünschte negative Raumladungszone im Toluol ergeben. Hieraus erklärt sich, daß die starke Desorption und damit auch die große Änderung des Zetapotentials nur bei positiver Aufladung der Partikel erfolgt. In Übereinstimmung hiermit wird ebenfalls verständlich, daß bei einer negativen Aufladung der Partikel das aus dem Zetapotential resultierende elektrische Feld der Desorption entgegenwirkt, was auch experimentell bestätigt wurde. Die Größe des elektrischen Feldes im Dunkeln ist nicht eindeutig abzuschätzen, da die Ausdehnung der Raumladungs-Randschicht im Elektrolyten sehr stark von Wasserspuren im hochisolierenden Lösungsmittel abhängig ist [27]. An den Phasengrenzen sollte die Feldstärke im Dunkeln etwa 10^2 - 10^3 Volt cm^{-1} betragen.

4.3.2. Bedeutung der Sauerstoffvorbehandlung

Die Konzentation an KW^+ (ads) (nach (4.1.2.) proportional der Konzentration an $|e|_s^*$) muß groß sein. Hieraus erklärt sich die starke Beeinflussung der Zetapotential-Änderung durch Sauerstoff-Spülung der Dispersion. Die Halbleiterpartikel werden wegen ihrer geringen Größe relativ homogen durchstrahlt und es ist, analog der Arbeit von MILLER und WU [30], anzunehmen, daß chemisorbierter Sauerstoff die Konzentration an der Oberfläche verfügbarer Defktelektronen wesentlich erhöht. Findet in Abwesenheit von Sauerstoff Teilschritt (4.1.2.) statt, so wird es zu einer Anhäufung von freien Elektronen an der Halbleiteroberfläche kommen, was eine Bandabbiegung zur Folge hat. Hieraus folgt einerseits, daß im Partikelinnern durch Licht erzeugte Defektelektronen entgegen dem durch die Bandabbiegung erzeugten elektrischen Feld zur Halbleiteroberfläche gelangen müssen, d.h. die Größen $|e|_s^*$ und damit auch KW^+ (ads) werden klein. Zusätzlich werden durch die Anreicherung von freien Elektronen auch die Konkurrenzreaktionen zu Teilschritt (4.1.5.) - der die Zetapotential Änderung verursacht - nämlich die Reaktionsschritte (4.1.6.) und (4.1.7.), in verstärktem Maße ablaufen, was ebenfalls eine Abnahme der Konzentration an KW^+ bedeutet. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt dagegen auf Grund seiner hohen Elektronenaffinität bevorzugt der Reaktionsschritt (4.1.5.), wodurch die Reaktionsschritte (4.1.6.) und (4.1.7.) weitgehend unterdrückt werden. Ferner wird durch die Bandaufbiegung die Defektelektronenkonzentration an der Oberfläche groß.

Prinzipiell sollte auf Grund dieses starken Einflusses des Sauerstoffs auf die Zetapotential-Änderung ein Dotierungseffekt der Halbleiter auf die Zetapotential-Änderung bei Belichtung beobachtbar sein. Wird beispielsweise undotiertes Zinkoxid im Dispersionsmittel mit Sauerstoff gespült, so sollte wegen der hier vorhandenen freien Elektronen schon im Dunkeln der Reaktionsschritt (4.1.3.) ablaufen. Bei Li_2O-dotiertem Zinkoxid hingegen ist diese Reaktion nicht möglich, da praktisch keine freien Elektronen zur Verfügung stehen. Berücksichtigt man weiter, daß die Größe der Zetapotential-Änderung stark von Dauer und Intensität der Spülung schon im Dunkeln abhängig ist, so ist nach dem vorliegenden Modell das Ausbleiben des Dotierungseffektes nicht verständlich.

Eine starke Abhängigkeit von Art und Dauer der Sauerstoff-Spülung auf die katalytische Oxidation von Isopropylalkohol durch dispergiertes Zinkoxid bei Belichtung wurde auch von KWAN und Mitarbeitern [31] festgestellt. Diese Autoren beobachteten bei Dispersionen , die mit Sauerstoff von einer Atmosphäre im Gleichgewicht standen, eine Inkubationszeit bis zu 24 Stunden bis zum "Anspringen" der Photooxidation. Durch intensives Rühren konnte diese Zeit aber auf etwa 20 Minuten verkürzt werden.

4.3.3. Reaktionsgeschwindigkeiten

Offensichtlich kann der Desorptionsschritt (4.1.5.) nur dann ablaufen, wenn die Reaktion (4.1.4.) genügend langsam gegenüber der Reaktion (4.1.2.) ist. Für diese Annahme scheint das sehr langsame Zurückgehen des Zetapotentials nach Belich-

tung auf den ursprünglichen Dunkelwert zu sprechen (vgl. Abb. 6), insbesondere bei geringer Konzentration an chemisorbiertem Sauerstoff.

4.3.4. Adsorptionsenergieen

Damit der Reaktionsschritt (4.1.5.) in genügendem Maße ablaufen kann, muß die Adsorptionsenergie von KW^+ auf dem Halbleiter klein sein. Beispielsweise sollte man in Analogie zu dem diskutierten Mechanismus erwarten, daß auch O_2^- unter geeigneten Bedingungen desorbieren kann, etwa allein durch Sauerstoff-Spülung im Dunkeln, und daß somit auch bei negativer Aufladung der Partikel eine Änderung des Zetapotentials bewirkt wird. Diese Desorption ist aber wegen der hohen Chemisorptionsenergie von Sauerstoff auf Zinkoxid von 50 - 60 kcal/Mol ($\approx$2,5 eV) [32] nicht sehr wahrscheinlich.

4.3.5. Ladungs- und Potentialverteilungen

Die aus den vorangegangenen Überlegungen folgenden günstigen Ladungs- und Potentialverteilungen im Dunkeln für hohe Zetapotential-Änderungen bei Belichtung sind in Abb. 8 am Beispiel von Zinkoxid zusammengefaßt. Hier bedeutet σ_1 die durch dissoziierte Donatoren erzeugte positive Überschußladung im ZnO-Teilchen, σ_2 die Ladung der chemisorbierten O_2^--Ionen, σ_3 die Ladung der spezifisch adsorbierten Stabilisator-Ionen und σ_4 die Raumladung im Elektrolyten. Es ist anzumerken, daß im Falle von undotiertem Zinkoxid, auf dem Sauerstoff chemisorbiert ist, die Ausdehnung der elektronischen Verarmungsrandschicht größer ist,

Durchmesser der Partikel bei den hier durchgeführten Experimenten war. Daher kann der gesamte Mikrokristall als elektronisch verarmt betrachtet werden, wie es in Abb. 8 angedeutet ist. Das bedeutet, daß im Gegensatz zu Reaktionen an einem großen Einkristall im hier vorliegenden System durch die Ladungsübertragungsreaktionen das Fermipotential relativ zur Lage der Bandkanten nicht mehr als konstant angenommen werden kann. Begriffe wie "Bandaufbiegung" und "Bandabbiegung", die in der Diskussion verwendet wurden, besitzen nur noch qualitative Bedeutung.

Im Dunkeln kann angenommen werden, daß zwischen Halbleiter und Dispersionsmittel kein Ladungsaustausch erfolgt. Dann gilt auf Grund der Elektroneutralitätsbedingung:

$$\sigma_1 = -\sigma_2 \qquad (4.3.5.1.)$$

und

$$\sigma_3 = -\sigma_4 \qquad (4.3.5.2.)$$

Abschätzungen zeigen, daß im allgemeinen $|\sigma_1|$ wesentlich größer als $|\sigma_4|$ ist, wie in Abb. 8 angedeutet. Weil bei Belichtung ein Ladungsaustausch zwischen Halbleiter und Dispersionsmittel erfolgt, gilt hier nur noch die Beziehung:

$$\sigma_1 + \sigma_3 = -(\sigma_2 + \sigma_4) \qquad (4.3.5.3.)$$

Bei Belichtung stellt sich ein stationärer Zustand ein, der dadurch gekennzeichnet ist, daß sich durch das im Dunkeln vorhandene elektrische Feld sowie durch Diffusion ein Konzentrationsgradient der KW^+ -Ionen von der Oberfläche ins

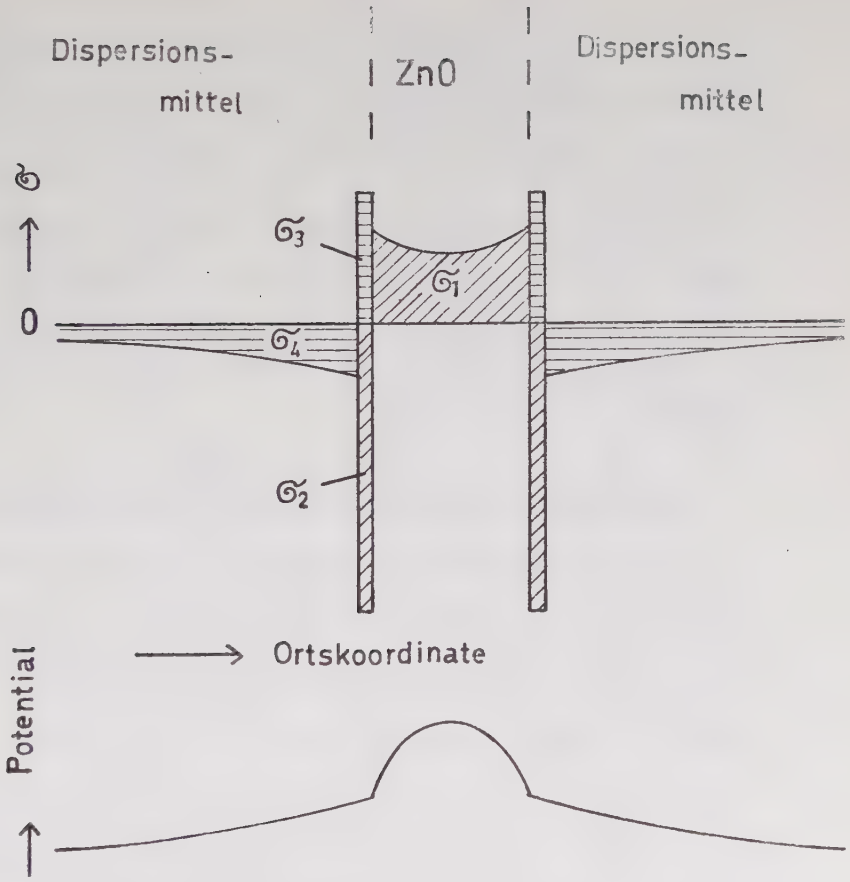


Abb. 8: Ladungs- und Potentialverteilungen im Dunkeln für große Zetapotential-Änderungen unter Licht

σ_1 : Positive Überschußladung im Halbleiter

σ_2 : Ladung der chemisorbierten O_2^--Ionen

σ_3 : Ladung der spezifisch adsorbierten Stabilisatorionen

σ_4 : Raumladung im Dispersionsmittel

Innere des Dispersionsmittels ergibt. Diesem Konzentrationsgradienten entspricht ein Potentialgefälle, das sich mit dem im Dunkeln vorhandenen Potentialprofil überlagert und damit die Zetapotential-Änderung verursacht. Bei Ausschalten des Lichts wird durch Abreaktion der KW^+ -Ionen nach Reaktionsschritt (4.1.4.), unter Umständen gefolgt von Teilschritt (4.1.4a), der Konzentrationsgradient abgebaut, wodurch sich das ursprünglich im Dunkeln vorhandene Zetapotential wieder einstellt.

4.4. Energetische Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Abb. 9 zeigt die energetische Lage der bei der mikroelektrophoretischen Meßmethode verwendeten anorganischen Halbleiter sowie vom bei der photoelektrophoretischen Abscheidung verwendeten Kupfer-Phthalocyanin (Cu-Phth) zum Elektron im Vakuum. Φ ist die Ionisierungsenergie, ϕ die Austrittsarbeit und χ die Elektronenaffinität. Die genauesten Werte sind wohl die für ZnO und für CdS [33], die Werte für TiO_2 wurden aus Kontaktpotentialmessungen [34] selbst berechnet, für Cu-Phth wird die Ionisierungsenergie in der Literatur angegeben [35]. Nimmt man an, daß die Solvatation bei Einbringen der Halbleiterkolloide in das Dispersionsmittel bei allen Halbleitern gleich groß ist, so bleibt die relative energetische Lage der Halbleiter untereinander erhalten. Zusätzlich sind in Abb. 9 die Umladungsniveaus für CO/CO^+, IPA/IPA^+ (Isopropylalkohol), FW/FW^+ und O_2/O_2^- eingezeichnet. Die Lage dieser Niveaus ist in Kohlenwasserstoffen nicht

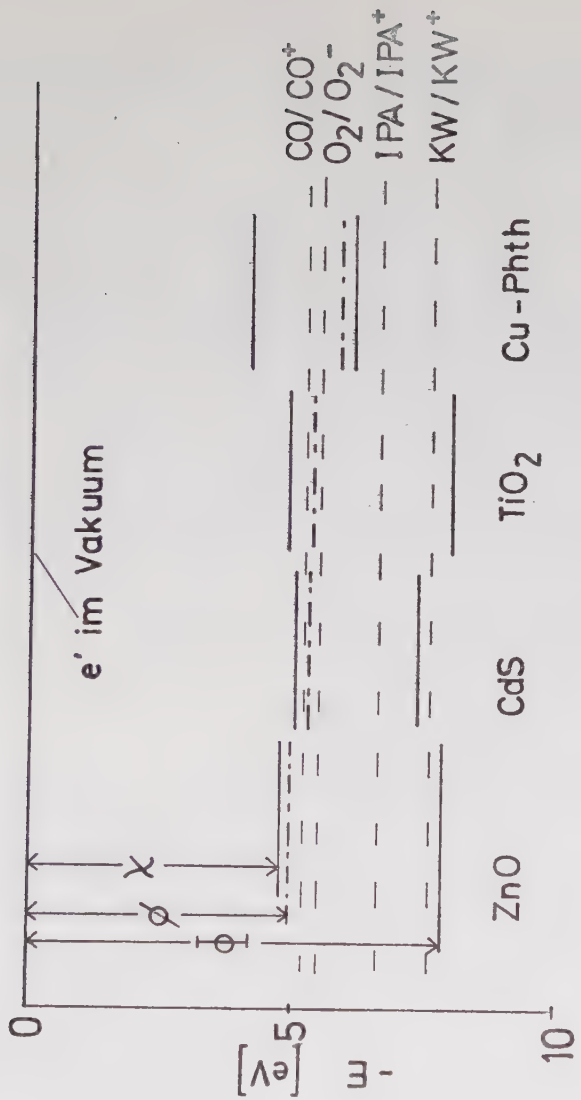


Abb. 9: Energiediagramm zu den Meßergebnissen an den verwendeten Halbleitern.

Φ Ionisierungsenergie; $\varnothing$ Austrittsarbeit;

χ Elektronenaffinität.

genau bekannt, auf sie wurde erst auf Grund der Meßergebnisse geschlossen.

Aus der Zeichnung sieht man, daß die photokatalytische Reaktion KW + $|e|_s^- \longrightarrow KW^+$ für ZnO und TiO_2 möglich ist, jedoch nicht mehr für CdS, entsprechend den Meßergebnissen, da das Umladungsniveau unterhalb der Valenzbandkante zu liegen scheint. IPA, dessen Energieniveau als leichter oxidierbare Substanz energetisch höher liegen muß, kann entsprechend den Meßergebnissen sowohl an CdS als auch an TiO_2 und ZnO photokatalytisch umgeladen werden. IPA kann zwar katalytisch bei höheren Temperaturen auch an Cu-Phth oxidiert werden, aber auf keinen Fall kann bei Lichteinstrahlung eine photokatalytische Beschleunigung der Reaktion verursacht werden [36]. Das ist wegen der sehr kleinen Ionisierungsenergie von Cu-Phth auch nicht zu erwarten.

An der Phasengrenze n-Typ-Halbleiter / Gas findet bei Belichtung in Gegenwart von chemisorbiertem Sauerstoff die Reaktion O_2^- (ads) + $|e|_s^- \longrightarrow O_2$ statt [37]. Diese Reaktion wäre gegenüber den diskutierten Reaktionen energetisch begünstigt. Berücksichtigt man aber, daß die Wahrscheinlichkeit des Ablaufs solcher Reaktionen exponentiell mit der Energiedifferenz abnimmt, so kann man annehmen, daß diese Reaktion nur in untergeordnetem Maße abläuft.

Auch das Meßergebnis, daß bei Gasspülung mit gleichen Teilen CO und O_2 das Zetapotential der anorganischen Halbleiter schon im Dunkeln extrem klein wird, läßt sich an Hand des

Energiediagrams erklären. In der Literatur [38] wurde auf Grund von Adsorptionsmessungen angenommen, daß das Umladungsniveau H_2/H_2^+ etwa 0,3 - 0,4 eV über dem Umladungsniveau O_2/O_2^- liegt. Nimmt man an, daß das Umladungsniveau CO/CO^+ energetisch dem von H_2/H_2^+ entspricht (vgl. Abb. 9), so kann man erwarten, daß es auf Grund der durch chemisorbierten Sauerstoff verursachten Bandaufbiegung mit Anhebung des CO/CO^+ -Umladungsniveaus möglich ist, daß CO schon im Dunkeln ein Elektron ins Leitungsband injiziert und desorbiert. Dadurch würde analog dem diskutierten Mechanismus eine Verkleinerung des Zetapotentials bei ursprünglich positiver Aufladung des Teilchens schon im Dunkeln erfolgen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der mikroelektrophoretischen Meßmethode wurden Zetapotential-Änderungen von in einer organischen Flüssigkeit dispergierten photoleitenden Halbleiterteilchen bei Lichteinstrahlung im Eigenabsorptionsbereich gemessen.

Die Teilchen wurden mit einem Stabilisator durch spezifische Ionenadsorption an der Oberfläche positiv oder negativ aufgeladen, wodurch zwischen der Oberfläche und dem Dispersionsmittel ein elektrisches Raumladungsfeld entsteht. Die Zetapotential-Änderung bei Belichtung kommt durch photokatalytische Reaktionen an der Halbleiteroberfläche zustande. Im Falle von n-Typ-Halbleitern wie TiO_2, ZnO und CdS reagiert ein durch Licht erzeugtes Defektelektron mit einem an der Oberfläche adsorbierten Stoff geeigneten Umladungsniveaus, z.B. im Falle von CdS Isopropylalkohol, im Falle von TiO_2 und ZnO einem Kohlenwasserstoff, wobei das entstehende Kation bei vorheriger positiver Aufladung des Partikels in das Dispersionsmittel desorbiert und damit eine Verringerung der Aufladung oder sogar eine Ladungsumkehr des Partikels bewirkt.

Die Ladungsumkehr ist dann besonders groß, wenn ein Elektronenakzeptor wie Sauerstoff zugegen ist, der schon im Dunkeln mit den verfügbaren freien Elektronen der Halbleiterteilchen reagiert. Dann ergibt sich im Halbleiterinnern eine elektrische Raumladungsrandschicht, so daß bei Belichtung eine hohe Konzentration von Defektelektronen an

der Halbleiteroberfläche zur Verfügung steht und die oben skizzierte photokatalytische Reaktion in besonders starkem Maße abläuft. Ein p-Typ-Halbleiter wie Kupfer-Phthalocyanin zeigt eine Änderung des Zetapotentials unter gleichen Bedingungen nicht.

Der diskutierte Mechanismus wird mit aus der Literatur bekannten photokatalytischen Reaktionen verglichen. Mit der hier verwandten Meßmethodik können Ladungsübertragungsreaktionen bei heterogenen katalytischen Reaktionen empfindlich nachgewiesen werden

Literaturverzeichnis

1. G. GOUY, J. Phys. theor. appl. 9, 457 (1910)
   Ann. Phys. 7, 129 (1917)
2. D.L. CHAPMAN, Phil. Mag. 25, 475 (1913)
3. O. STERN, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924)
4. D.C. GRAHAME, Chem. Rev. 41, 441 (1947)
5. C.J. CLAUS und E.F. MAYER (Herausgeber), "Xerography and Related Processes", Focal Press London 1965, Kap. XII
6. R.M. SCHAFFERT, "Electrophotography", Focal Press London 1965, Teil II, Kap. V
7. V. TULAGIN, J. Opt. Soc. Am. 59, 328 (1969)
8. J.L. VAN DER MINNE und P.H.J. HERMANIE, J. Colloid Sci. 7, 601 (1952); J. Colloid Sci. 8, 39 (1953)
9. D.N.L. McGOWN, G.D. PARFITT und E. WILLIS, J. Colloid Sci. 20, 650 (1965)
10. H.C. PARREIRA, J. Colloid and Interface Sci. 29, 432 (1969)
11. B.V. DERJAGUIN und L. LANDAU, Acta physicochim. 14, 633 (1941)
12. E.J.W. VERWEY und J.Th.G. OVERBEEK, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Amsterdam 1948
13. H. KOELMANS und J.Th.G. OVERBEEK, Disc. Faraday Soc. 18, 52 (1954)
14. J.A. CROWTHER, H. LIEBMANN und R. JONES, Phil. Mag. 28, 64 (1939)
15. J.A. CROWTHER und H. LIEBMANN, Nature 143, 598 (1939)
16. J.A. CROWTHER, H. LIEBMANN und R. JONES, Phil. Mag. 29, 391 (1940)

17. A.O. ALLEN, "Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions"; van Nostrand Princeton, New Jersey 1961 S. 11
18. F.C. HOPWOOD und J.T. PHILLIPS, Nature 136, 1026 (1935)
19. M.J. ANNETS, J. Phys. Chem. 39, 509 (1939)
20. M.A. SPIVACK, H.B. LINFORD, G. ODIAN und W.H. CROPPER, J. Colloid and Interface Sci. 23, 358 (1967)
21. T.I. BARRY und K. KLIER, Disc. Faraday Soc. 31, 219 (1961)
22. M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU, S.J. TEICHNER und P. VERGNON, J. Colloid and Interface Sci. 39, 79 (1972)
23. M.C. MARKHAM und M.C. UPRETI, J. Catal. 4, 229 (1965)
24. V.P. PAKHOMOV, D.M. SHUB und V.I. VESELOVSKII, Soviet Electrochem. (Elektrokhimiya) 6, 87 (1970)
25. K. HAUFFE und Th. WOLKENSTEIN (Herausgeber) "Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors", Walter de Gruyter & Co Berlin 1970
26. H.R. KRUYT (Herausgeber) "Colloid Science", Elsevier Amsterdam 1952, Band I
27. A. KITAHARA, S. KARASAWA und H. SAMADA, J. Colloid and Interface Sci. 25, 490 (1967)
28. H.C. PARREIRA, J. Chem. Phys. 49, 4711 (1968)
29. H.C. PARREIRA, J. Electroanal. Chem. 25, 69 (1970)
30. K.J. MILLER und J.-L. WU, J. Catal. 27, 60 (1972)
31. A. IPEKAWA, M. KAMIYA, Y. FUYITA und T. KWAN, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 32 (1965)
32. B.A. SAZONOV, V.V. POPOVSKII und G.K. BORESKOV, Kinetics and Catalysis 9, 225 (1968
33. R. . [illegible], Phys. Rev. 157, [illegible]

34. I.S. SAZANOVA und N.P. KEIER, Kinetics and Catal. 6, 390 (1965)

35. C. HAMANN, phys. stat. sol. 26, 311 (1968)

36. H. KROPF und D.J. WITT, Symposium "Katalyse an Phthalocyaninen", Hamburg 1972

37. K. HAUFFE und R. SCHMIDT, Photographische Korrespondenz 107, 132 (1971)

38. A.A. GEZALOV und G.M. ZHABROVA, Kinetics and Catal. 8, 397 (1967)

Lebenslauf

Am 23. 7. 1945 wurde ich, Hartwig Volz, als Sohn des Geologen Dr. Eberhard Volz und seiner Ehefrau Lore Volz, geb. Wolf, in Reutlingen geboren. Ostern 1951 wurde ich in Ravensburg eingeschult, ab Ostern 1955 folgte die Oberschulausbildung in Ravensburg, Memmingen und Lingen(Ems). Im Februar 1965 bestand ich in Lingen die Reifeprüfung.

Seit dem Sommersemester 1965 studiere ich an der Universität Göttingen Chemie. Im Oktober 1968 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Oktober 1969 die Diplom-Hauptprüfung in Chemie ab.

Seit dem Herbst 1968 bin ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen tätig. Dort fertigte ich zunächst unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Hauffe eine Diplomarbeit über das Thema "Quantenausbeuten beim Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Zinkoxid / Elektrolyt bei Lichteinstrahlung und Sensibilisierung durch Rhodamin B" an. Seit Herbst 1969 bearbeite ich das Thema der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Hauffe.